

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# 6



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 06 494.2

Anmeldetag: 13. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: Papierfabrik Schoeller & Hoesch GmbH & Co KG,  
Gernsbach/DE

Bezeichnung: Selbstreinigende und antiadhäsive Papiere und  
papierartige Materialien sowie Verfahren zu deren  
Herstellung

IPC: D 21 H 21/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Februar 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Waasmaier



### Zusammenfassung

Beschrieben wird ein mikrostrukturiertes Papier oder papierartiges Material mit selbstreinigender und antiadhäsiver Wirkung,  
5 das auf der Oberfläche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm liegen, wobei das Papier oder papierartige Material dadurch gekennzeichnet ist, dass es mit einem Bindemittel an das  
10 Papier oder papierartige Material gebundene Partikel einer Partikelgröße von 0,04 bis 50 µm enthält und wobei das Papier oder papierartige Material über den gesamten Materialquerschnitt hinweg hydrophob ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Selbstreinigende und antiadhäsive Papiere und papierartige Materialien sowie Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Papiere und papierartige Materialien mit selbstreinigender und antiadhäsiver Wirkung sowie Verfahren zu deren Herstellung.

10 In der Literatur sind zahlreiche Verfahren beschrieben, um wasser-, öl- und schmutzabweisendes Verhalten zu erzielen, welches unter anderem auch Selbstreinigung gestattet. Gemeinsam ist diesen Verfahren, dass eine möglichst glatte Oberfläche meist stark hydrophob ausgerüstet wurde. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Wirkung entweder nur temporär oder unzureichend stark für den technischen Bereich ausgeprägt war.

15 In der EP-A-0 772 514 wird beschrieben, dass neben einer starken Hydrophobausrustung eine zusätzliche Mikrostrukturierung zu einer deutlichen Unterstützung des oben beschriebenen Verhaltens beiträgt. Dieses Phänomen wurde in der Natur bei Pflanzen wie Kapuzinerkressen oder stärker ausgeprägt bei Lotuspflanzen beobachtet und beschrieben. Danach führt die Schaffung künstlicher Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen mit 20 Abständen zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 - 200 µm, vorzugsweise 10 - 100 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 - 100 µm, vorzugsweise 10 - 50 µm, wobei die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen, dazu, dass Gegenständen mit solchen künstlichen Oberflächen ein derartiges Verhalten verliehen werden 25 kann.

30 Papier bzw. papierartiges Material besitzt jedoch im allgemeinen eine recht willkürliche und ungeordnete Struktur, die typischerweise nicht eben ist, sondern eine spezifische Makrostruktur aufweist, die dafür sorgen sollte, dass eine gezielte Ausbildung der oben genannten Mikrostruktur unmöglich wird.

Insbesondere haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung bei dem Versuch, die in der EP-A-0 772 514 beschriebenen Verfahren zur Ausbildung einer hydrophoben Oberflächenstruktur auf Papier anzuwenden, festgestellt, dass der erzielbare Effekt bei Papier für industrielle Anwendungen unzureichend ist. Insbesondere tritt bei Kontakt von Wasser mit einem nach den in der EP-A-0 772 514 beschriebenen Verfahren behandelten Papier eine Faserquellung auf, die Änderungen der Mikrostruktur nach sich zieht. Darüber hinaus haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung eine Penetration von Wasser durch ein so behandeltes Papier beobachtet, was eine Eintragung des im Wasser gelösten Schmutzes in das Papier oder sogar den Durchtransport durch das Papier bewirkt.

Um so überraschender war es daher, dass es den Erfindern der vorliegenden Erfindung erstmals dennoch gelang, Papier bzw. papierartiges Material mit antiadhäsiver und/oder selbstreinigendes Wirkung herzustellen, bei dem ein antiadhäsives und/oder selbstreinigendes Verhalten dauerhaft erhalten bleibt.

Gegenstand eines ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist somit ein mikrostrukturiertes Papier oder papierartiges Material mit selbstreinigender und/oder antiadhäsiver Wirkung, wobei das Papier oder papierartige Material über den gesamten Materialquerschnitt hinweg hydrophob ist und so mikrostrukturiert ist, dass die Oberfläche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm liegen, wobei das Papier oder papierartige Material dadurch gekennzeichnet ist, dass es mit einem Bindemittel an das Papier oder papierartige Material gebundene Partikel einer Partikelgröße von 0,04 bis 50 µm enthält.

Unter Papieren bzw. papierartigen Materialien verstehen wir erfindungsgemäß Materialien wie Papier, metallisiertes Papier, Pappe, Karton, Kartonagen und Nonwovens, nicht aber Textilien.

In einer bevorzugten Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung liegt der Abstand zwischen den Erhebungen auf der Oberfläche eines derart mikrostrukturierten Papiers oder papierartigen Materials im Bereich von 0,04 bis 50 µm, besonders 5 bevorzugt in einem Bereich von 0,04 bis 20 µm. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Höhe der Erhebungen auf der Oberfläche eines derart mikrostrukturierten Papiers oder papierartigen Materials im Bereich von 0,04 bis 50 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,04 bis 20 µm.

10 Ferner ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Papier oder papierartige Material zusätzlich oleophob ist. Somit ist in bevorzugter Weise das Papier oder papierartige Material sowohl oleophob als auch hydrophob.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Papier oder papierartige Material ferner dadurch gekennzeichnet, dass Wassertropfen auf der Oberfläche des Papiers oder papierartigen Materials nicht haften bleiben, sondern dauerhaft abrollen. Dies 20 lässt sich erfindungsgemäß dadurch feststellen, dass ein auf der Oberfläche eines um 40°, vorzugsweise um 10° aus der Horizontale geneigten erfindungsgemäßen Papiers oder papierartigen Materials abgelegter, 20µl grosser Wassertropfen abrollt und somit nicht 25 auf der Oberfläche haftet.

Ferner ist das Papier oder papierartige Material gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass es eine 30 Durchfeuchtungsstabilität von mehr als 10 Minuten, vorzugsweise von mehr als 30 Minuten aufweist. Diese Durchfeuchtungsstabilität wurde erfindungsgemäß dadurch bestimmt, dass das zu untersuchende Papier oder papierartige Material auf ein Löschblatt gelegt wird, worauf auf der Oberfläche des zu untersuchenden 35 Materials ein angefärbter 20 µl Wassertropfen abgesetzt und auf der Oberfläche stehen gelassen wird. Nach 10 min oder entsprechend später wird das untergelegte Löschblatt visuell begutachtet. Falls keine Anfärbung des Löschblatts sichtbar wird,

spricht man erfindungsgemäß von Durchfeuchtungsstabilität über die verstrichene Zeit hinweg.

Ferner ist das erfindungsgemäße Papier oder papierartige Material vorzugsweise durch eine Resistenz gegen Faserquellung gekennzeichnet. Diese lässt sich erfindungsgemäß bestimmen, indem gemäß dem für die Durchfeuchtungsstabilität beschriebenen Vorgehen nach Entfernung des Tropfens nach 30 min von der zu untersuchenden Papieroberfläche die Oberfläche des Papiers oder papierartigen Materials visuell auf eine Quellung der Fasern untersucht wird. Eine Quellung der Fasern lässt sich hierbei beispielsweise durch ein Wellenbild des Papiers oder papierartigen Materials erkennen. Tritt diese Wellung nicht auf, wird das Papier oder papierartige Material erfindungsgemäß als reistent gegen Faserquellung bezeichnet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung weist das Papier oder papierartige Material einen Kontaktwinkel mit Wasser größer 120°, vorzugsweise größer 140° auf. Erfindungsgemäß wurde zur Messung des Kontaktwinkels bei Raumtemperatur ein 20 µl großer Wassertropfen auf das Papier oder papierartige Material aufgebracht und mit Hilfe einer handelsüblichen Kontaktwinkelmeßvorrichtung beispielsweise einer solchen von der Fa. Krüss der Kontaktwinkel bestimmt.

Weitere Eigenschaften des Papiers oder papierartigen Materials, wie Flächengewicht, Festigkeit oder Dicke lassen sich in dem Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannter Weise ohne Schwierigkeiten in Abhängigkeit von der gewünschten Applikation einstellen.

Gegenstand eines weiteren Aspekts der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten, über den gesamten Materialquerschnitt hinweg hydrophoben Papiers oder papierartigen Materials mit selbstreinigender und/oder anti-adhäsiver Wirkung, das auf der Oberfläche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm und die Höhe der Erhebungen im

Bereich von 0,04 bis 100 µm liegen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass unter Mitverwendung eines Hydrophobierungsmittels im Rahmen eines Naßlegeverfahrens den Fasern des Papiers oder papierartigen Materials Partikel einer Partikelgröße von 0,04 bis 50 µm zugesetzt und die Partikel an diesen Fasern mit einem Bindemittel fixiert werden.

Grundsätzlich ist es für das erfindungsgemäße Verfahren unerheblich, welches der zur Verfügung stehenden Naßlegeverfahren zur Anwendung kommt. Dabei kann es sich um ein Verfahren unter Verwendung einer Papiermaschine mit Lang-, Rund- oder Schrägsieb handeln. Die Papiermaschine kann mit einem Ein- oder Mehrstoffauflauf ausgestattet sein. Ferner kann die Papiermaschine mit einer Durchström-, Kontakt- und/oder kontaktlosen Trocknungsvorrichtung ausgestattet sein. Bei der kontaktlosen Trocknung kann es sich um eine UV- oder IR-Trocknung handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den verwendeten Fasern um dem Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannte Natur- oder Synthesefasern, beispielsweise natürliche Fasern aus Nadel- oder Laubholz, wie Cellulosefasern, beispielsweise um Fasern mit einem Faserdurchmesser von 2 bis 50 µm. Im Falle der Mitverwendung von Kunststofffasern kann es sich bei den Kunststofffasern um solche aus Polypropylen (PP), Polyvinylacetat, Polyethylen (PE) oder Polymilchsäure (PLA) oder Bikomponentenfasern aus Polypropylen, Polyethylen (PE), wie hochdichtem Polyethylen, Polyvinylacetat, wie Polyethylvinylacetat und/oder Polymilchsäure handeln.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann es sich bei den zu verwendenden Fasern beispielsweise um solche handeln, bei denen Erhebungen mit den notwendigen Größen durch geeignete Polymere beispielsweise durch Aufpfropfen auf die Grundfasern in an sich dem Fachmann bekannter Weise ausgebildet wurden. Hierbei kann das Aufpfropfen geeigneter Polymere beispielsweise durch Chemical Grafting erfolgen. Ferner können statt aufgepfropfter Fasern gefüllte Synthesefasern, die durch eingearbeitete Füllstoffe ein mikrostrukturierte Oberfläche gemäß der obigen Defi-

nition aufweisen, verwendet werden. Ebenso können Fasern aus mikroporösen Polymeren wie Accurel-Fasern der Fa. Acordis verwendet werden.

5 Erfindungsgemäß wurde in überraschender Weise festgestellt, dass auf Papieren oder papierartigen Materialien durch das Einbringen von Partikeln einer Partikelgröße von 0,04 bis 50 µm die gewünschte Mikrostruktur auf die Papieroberfläche sowie über den Materialquerschnitt gemäß den obigen Ausführungen ausgebildet  
10 werden kann.

Bei den erfindungsgemäß verwendbaren Partikeln handelt es sich erfindungsgemäß um Partikel, deren Größe bevorzugt zwischen 0,04 und 50 µm, insbesondere zwischen 0,08 und 30 µm, liegt.

15 Erfindungsgemäß lassen sich Partikel gleichen Typs, jedoch unterschiedlicher Partikelgröße, unterschiedlichen Typs, aber gleicher Partikelgröße und solche unterschiedlichen Typs und unterschiedlicher Partikelgröße kombiniert verwenden.

20 Die Partikel können alternativ bei der Blattbildung über die Stoffsuspension oder zusätzlich auch erfindungsgemäß an einer anderen Stelle in der Papiermaschine, beispielsweise auch über Sprühbalken oder eine Leimpresse zugegeben werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform können die Partikel beispielsweise direkt der Faserstoffsuspension zugesetzt werden. Auf diese Weise können sie bei ausreichender Löslichkeit bzw. entsprechender Dispergierbarkeit im Stoffauflauf gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Dispergiermittels und/oder eines Retentionsmittels appliziert werden.  
30

Überraschenderweise reichern sich hydrophile Partikel bei Zugabe in die Masse aufgrund der Siebentwässerung auf einer Seite der Papierbahn an.

35 Üblicherweise werden hydrophobe Partikel, soweit sie in einer wässrigen Lösung auf die Papierbahn gegeben bzw. eingebracht werden, in Form einer ein grenzflächenaktives Mittel enthal-

tenden Dispersion verwendet. Überraschenderweise reichern sich dabei die hydrophoben Partikel bei Zugabe in die Masse aufgrund der Siebentwässerung auf einer Seite der Papierbahn an..

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Partikel alternativ oder zusätzlich zur Zugabe zum Stoffauflauf und/oder über einen Streukasten über ein Walzenauftragverfahren, z.B. über einen Leimpressenauftrag, auf die Papierbahn aufgebracht werden.

10

Zur Anbindung bzw. Fixierung der Partikel an die Fasern werden erfindungsgemäß dem Papiermacher bekannte Bindemittel, z.B. Latex-, Acrylat- und/oder Styrolbindemittel und/oder Masselierungsmittel, verwendet.

15

Erfindungsgemäß werden die Bindemittel üblicherweise in einer Menge von 1 bis 20%, bezogen auf das Papiergeicht, vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 15% zugegeben.

20 Insbesondere ist erfindungsgemäß darauf zu achten, dass durch die Mitverwendung der oben beschriebenen Bindemittel die gewünschte Oberflächenstruktur des Papiers oder papierartigen Materials nicht ausgelöscht wird.

25 Durch die Auswahl des Applikationsverfahrens wird auch festgelegt, auf welcher Seite die entsprechende Mikrostruktur durch die Partikel erzeugt wird.

Üblicherweise handelt es sich bei den Partikeln um anorganische Verbindungen wie Metalloxide (wie Aluminiumoxid, Eisenoxid), Korund (dies ist  $\alpha$ -Aluminiumoxid), Siliciumdioxid, Quarz, Quarzmehl, Kieselsole, Pigmente wie z.B.  $TiO_2$ , Carbonate und Sulfate, vorzugsweise um Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin oder Talkum. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Partikeln um Siliciumdioxid, Quarzteilchen oder andere  $SiO_2$ -haltige Feststoffe.

Neben den oben beschriebenen mineralischen Komponenten sind auch organische Partikel, wie Holz (Holzmehl) oder synthetische Teilchen, wie z.B. Kunststoffpigmente oder Polymerpulver, wie Teflonpulver geeignet. Teflonpulver bietet den Vorteil einer 5 extrem ausgeprägten Hydropobier- und Oleophobierwirkung.

Die genaue Ausgestaltung der Oberflächenstruktur wird bestimmt durch die Größe und Konzentration der jeweiligen Partikel.

10 Üblicherweise werden die Partikel in einer Menge von 5 bis 65%, vorzugsweise 10 bis 50%, bezogen auf das Basisgewicht des Papiers oder papierähnlichem Materials, zugegeben.

15 Weiterhin besteht die Möglichkeit durch Kombination bestimmter Partikel ein individuelles Mikrostrukturraster zu erzeugen, in dem unterschiedliche Kristallisationsformen und Mikrostrukturen gezielt überlagert werden.

20 Beispielsweise können Partikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Kristallformen bzw. Kristallisationsformen gemischt werden, oder mit anderen Partikeln überlagert werden, z.B. können SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Nanopartikeln, wie sie beispielsweise in Kieselsolen vorkommen, überlagert sind. Die Nanopartikel können beispielsweise in einem Hydro- und/oder Oleophobierungsmittel 25 enthalten sein, oder durch das Hydro- und/oder Oleophobierungsmittel erzeugt werden.

Eine Hydrophobierung des Papiers oder papierartigen Materials 30 lässt sich durch Mitverwendung von hydrophobierenden Mitteln, wie hydrophobierenden Stärken, wasserunlöslichen Fetten, natürlichen Wachsen, synthetischen Wachsen, z.B. solchen vom Montantyp, Weißöl, Paraffin und deren Gatchen, Harzen, Siliconen, Silanen, Siloxanen, Phosphorsäureestern, Dicarbonsäurederivaten, Partiestern von Polyalkoholen, Zitronensäureestern, oxalkylierten 35 Fettsäuren und Alkoholen, Paraffinoxidaten, Chromfettsäurekomplexen, Chrom- und Aluminiumalkylphosphaten, zinnorganische Verbindungen, Fluorcarbonverbindungen, quaternären organischen Verbindungen, oder Harnstoffderivaten erreichen.

Eine Oleophobierung lässt sich beispielsweise unter Verwendung von fluorierten Silanen, fluorierten Siloxanen, Fluorkohlenstoffverbindungen oder fluorierten Siliconen erreichen.

5

Die Hydrophobierungsmittel werden erfindungsgemäß zweckmäßigerweise in Mengen von 0,5 bis 10%, bezogen auf das Basisgewicht des Papiers oder papierähnlichem Materials, verwendet.

10 Zur Hydrophobierung und/oder Oleophobierung ist sowohl die Verwendung von Systemen auf Wasserbasis, beispielsweise in Form von Emulsionen oder Dispersionen, als auch die Verwendung von Systemen auf der Basis organischer Lösungsmittel möglich.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Hydro- und/oder Oleophobierungsmittel verwendet, die nach dem Sol/Gel-Verfahren hergestellt sind und arbeiten. Dies hat den besonderen Vorteil einer hauchdünnen Verglasung der Oberfläche des Papiers oder papierartigen Materials, so dass einerseits die Einbindung der mitverwendeten Partikel gewährleistet 20 als auch eine hohe Durchfeuchtungsstabilität erreicht werden. So kann in einer bevorzugten Ausführungsform bei Verwendung von Silanen, Siloxanen oder Siliconen als Hydro- und gegebenenfalls Oleophobierungsmittel in ausreichenden Mengen auf eine zusätzliche Verwendung von Bindemitteln verzichtet werden.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung lässt eine Hydrophobierung des Papiers oder papierartigen Materials noch verbessern, indem hydrophobe Fasern bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Papiers oder papierartigen Materials mitverwendet werden.

Gegebenenfalls können ferner Chrom-, Aluminium- oder Zirconiumsalze neben der Verbesserung der Hydrophobierwirkung auch zur Fixierung der Partikel an die Fasern mitverwendet werden.

Günstig für bestimmte Applikationen sind alle Hydro- und/oder Oleophobiermittel, welche substantiv an die Matrix binden und

daher kein Migrationsverhalten haben bzw. sich nicht verflüchtigen oder anderweitig verändern können wie z.B. fluorierte und nicht fluorierte Silane und fluorierte und nicht fluorierte Siloxane. Hinsichtlich der Applikation kommen bevorzugt solche Hydro- und/oder Oleophobiermittel zum Einsatz, welche Lösemittelanteile von unter 10% enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ferner im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich zur Verwendung eines 10 Hydrophobierungsmittels und gegebenenfalls Oleophobierungsmittels eine weitere nachgeschaltete Hydro- und/oder Oleophobierung durchgeführt. Hierbei ist darauf zu achten, dass bereits ausgebildete Oberflächenstrukturen nicht beeinträchtigt oder zerstört werden. Die nachgeschaltete Hydro- und/oder Oleophobierung 15 sollte folglich nur wenige Molekülschichten aus Beschichtungsmaterial umfassen. Aus diesem Grund können Sprüh- und Druckverfahren wirksame Alternativen gegenüber Tauchverfahren oder Leimpressenauftragsverfahren sein.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das mit der erfindungsgemäßen Oberflächenstruktur ausgestattete Papier bzw. papierartige Material in einem Zwischenschritt zunächst bedruckt, bevor es wie oben beschrieben hydro- und/oder oleophob ausgerüstet wird. Das Hydro- und/oder Oleophobieren kann bspw. in 25 der Druckmaschine nach dem eigentlichen Druck erfolgen oder ein vorhydrophobiertes Material kann mit hydrophoben Druckfarben bedruckt werden und dann eine Resthydrophobierung mit fluorierten Silanen oder fluorierten Siloxanen erhalten.

30 Die Erzielung des stark antiadhäsiven Verhaltens ist bei ungestrichenen und gestrichenen Papieren möglich, darüber hinaus bei allen papierartigen Materialien, Kartons und Kartonagen sowie auch metallisierten Papieren. Die Ausrüstung führt zu starker Wasser-, Öl- und Schmutzabweisung, die sich als antiadhäsiver Effekt artikuliert. Dieser kann in den unterschiedlichsten Applikationen, beispielsweise Releasepapieren, Verpackungspapieren bspw. für Gefriergut, Plakaten oder anderen flüssig-

keitsabweisenden Papieren, die Umwelteinflüssen ausgesetzt sind, genutzt werden.

Beispiele:

5        1. Ein auf einer Schrägsiebmaschine hergestelltes Overlay-papier ( $25 \text{ g/m}^2$ ) wird für 5-10 s in einem Bad des Hydrophobierungsmittels Antispread® getaucht und anschließend 10-30 s luftgetrocknet. Das Papier zeigt danach einen Randwinkel von ca. 10         $140^\circ$  und ist weitgehend unbenetzbar.

15        2. Ein Filterumhüllungspapier (FU-NP24 gegl.),  $24 \text{ g/m}^2$  mit einem Füllstoffanteil von 17-18% und einer mittleren Teilchengröße von  $2\mu\text{m}$  wird goldbesputtert und anschließend mit Antispread® hydrophobiert. Der gemessene Kontaktwinkel beträgt ca.  $140^\circ$ . Zwischen Sieb- und Oberseite bestehen große Unterschiede. Bei der Seite mit guter Mikrostrukturierung handelt es sich um die Siebseite, die eine sehr geringe Hysterese zeigt. Sie ist in erheblichem Anteil unbenetzbar.

20        3. Ein auf einer Langsiebmaschine hergestelltes Papier mit einem Flächengewicht von  $29 \text{ g/m}^2$  mit einem Calciumcarbonatgehalt von 30% und einer mittleren Teilchengröße von  $2\mu\text{m}$  wird gemäß Beispiel 2 goldbesputtert und hydrophobiert und zeigt Kontaktwinkel zwischen 130 und  $140^\circ$  bei fast nicht erkennbarer Hysterese. 25 Tropfen laufen selbst bei kleinen Kippwinkeln sofort von der Oberfläche herunter.

30        4. Ein Papier aus 70% Laubholzzellstoff und 30% Nadelholzzellstoff mit einem Calciumcarbonatanteil von 33% mit mittlerer Teilchengröße von  $2\mu\text{m}$ , das gemäß Beispiel 2 hydrophobiert wird, zeigt Kontaktwinkel über  $155^\circ$  bei nicht erkennbarer Hysterese zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel. Wassertropfen perlen bei kleinsten Kippwinkeln auch nach längerer Berührung sofort ab.

35        5. Ein Papier aus 70% Laubholzzellstoff und 30% Nadelholzzellstoff mit einem  $\text{SiO}_2$ -Füllstoffanteil von 50% mit mittlerer

Teilchengröße von  $3\mu\text{m}$ , das mit Dynasylan VPS 8815 hydro- und oleophobiert wurde, zeigt einen Kontaktwinkel größer  $145^\circ$  und einen Fortschreit- und Rückzugswinkel kleiner  $10^\circ$  und eine Durchfeuchtungsstabilität von über 30 Minuten.

5

6. Ein Papier aus 70% Laubholzzellstoff und 30% Nadelholzzellstoff mit einem  $\text{SiO}_2$ -Füllstoffanteil von 20% mit mittlerer Teilchengröße von  $3\mu\text{m}$ , die jeweils zur Hälfte über die Masse und gemeinsam mit dem Hydrophobierungsmittel Dynasylan VPS 8815 in 10 bzw. über die Leimpresse eingebracht wurde, zeigt einen Kontaktwinkel größer  $145^\circ$  und einen Fortschreit- und Rückzugswinkel kleiner  $10^\circ$  und eine Durchfeuchtungsstabilität von über 30 Minuten.

15

### Patentansprüche

1. Mikrostrukturiertes Papier oder papierartiges Material mit selbstreinigender und antiadhäsiver Wirkung, das auf der Oberfläche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm liegen, wobei das Papier oder papierartige Material dadurch gekennzeichnet ist, dass es mit einem Bindemittel an das Papier oder papierartige Material gebundene Partikel einer Partikelgröße von 0,04 bis 50 µm enthält und wobei das Papier oder papierartige Material über den gesamten Materialquerschnitt hinweg hydrophob ist.
- 15 2. Papier oder papierartiges Material mit antiadhäsiver Wirkung gemäß Anspruch 1, wobei das Papier oder papierartige Material zusätzlich oleophob ist:
- 20 3. Papier oder papierartiges Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Papier oder papierartige Material einen Kontaktwinkel mit Wasser größer 120° aufweist.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten, über den gesamten Materialquerschnitt hinweg hydrophoben Papiers oder papierartigen Materials mit selbstreinigender und/oder antiadhäsiver Wirkung, das auf der Oberfläche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 0,04 bis 100 µm liegen; dadurch gekennzeichnet, dass unter Mitverwendung eines Hydrophobierungsmittels im Rahmen eines Nasslegeverfahrens den Fasern des Papiers oder papierartigen Materials Partikel einer Partikelgröße von 0,04 bis 50 µm zugesetzt und die Partikel an diesen Fasern mit einem Bindemittel fixiert werden.
- 30
- 35

5. Verfahren zur Herstellung eines Papiers oder papierartigen Materials gemäß Anspruch 4, wobei es sich bei den Fasern um Cellulosefasern handelt.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei die verwendeten Fasern Kunststofffasern aus Polypropylen (PP), Polyvinylacetat, Polyethylen (PE) und/oder Polymilchsäure (PLA) umfassen.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die Partikel in einer Menge von 5 bis 65 %, bezogen auf das Basisgewicht des Papiers oder papierartigen Materials, zugegeben werden.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei zusätzlich ein Oleophobierungsmittel mitverwendet wird.

20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei es sich bei dem Hydro- und/oder Oleophobierungsmittel um ein nach dem Sol/Gel-Verfahren hergestelltes Mittel handelt.

25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, wobei zusätzlich zu der Verwendung eines Hydro- und gegebenenfalls Oleophobierungsmittels eine weitere nachgeschaltete Hydro- und/oder Oleophobierung durchgeführt wird.

30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei die Partikel aus anorganischen Verbindungen wie Metalloxiden, Korund, Siliciumdioxid, Quarz, Quarzmehl, Kieselsolein,  $TiO_2$ , Carbonaten und Sulfaten, Kaolin oder Talkum ausgewählt sind.

35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, wobei die Bindemittel aus Latex-, Acrylat- und/oder Styrolbindemitteln und/oder fluorierten und nicht fluorierten Silane, fluorierten und nicht fluorierten

Siloxanen und/oder funktionalisierten und nicht funktionalisierten Siliconölen ausgewählt sind.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 12, das zusätzlich den Schritt eines Bedruckens einer mikrostrukturierten Seite des Papiers umfaßt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Bedrucken vor der Hydrophobierung oder Oleophobierung oder der kombinierten Hydro- und Oleophobierung des Papiers oder papierartigen Materials erfolgt.

15. Verwendung eines Papiers oder papierartigen Materials nach Anspruch 1, 2 oder 3 als Releasepapier, Verpackungspapier bzw. Verpackungskarton, Plakate oder andere flüssigkeitsabweisende Papiere oder papierartige Materialien, die bspw. Umwelteinflüssen ausgesetzt sind.